

**CEMENT KLINKER-BASED, STABILIZED BINDING
MATERIAL COMPOSITION FREE FROM ROCK
GYPSUM**

Publication number:	HU200511 (B)	Also published as:	
Publication date:	1990-06-28	<input checked="" type="checkbox"/> HU42037 (A2)	
Inventor(s):	SKVARA FRANTISEK; HRAZDIRA JAROSLAV; HURNIKOVA JANA; ZADAK ZDENEK	<input checked="" type="checkbox"/> CS8506937 (A1)	
		<input checked="" type="checkbox"/> BG49978 (A1)	
Applicant(s):	CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED		
Classification:			
- international:	C04B9/00; C04B22/06; C04B9/00; C04B22/00; (IPC1-7): C04B22/06		
- European:			
Application number:	HU19860004120 19860926		
Priority number(s):	CS19850006937 19850928		

Abstract not available for HU 200511 (B)

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám

200511 B

(22) Bejelentés napja: 1986. 09. 26. (21) (4120/86)

(89) Oltalmi okirat származási országa:
CS. 253.499 I. sz.

Bejelentés elsőbbsége: (33) CS
(32) 1985. 09. 28.
(31) (PV-6937-85)

(41) (42) Közzététel napja: 1987. 06. 29.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990. 06. 28.

(51)

Int Cl⁵
CO4B 22/06

(72) Feltalálók):
Dr. ŠKVÁRA František
HURNÍKOVÁ Jana, Prága,
ZADÁK Zdeněk, Kolin,
HRAZDÍRA Jaroslav, Brandýsek, CS

(73) (71) Szabadalmas:
Československá Akademie Věd, Prága, CS

(54) CEMENTKLINKER-ALAPÚ, GIPSKÓMENTES, STABILIZÁLT SAJÁTSÁGÚ KÖTŐANYAGKÉSZÍTMÉNY

(57) KIVONAT

A találmány tárgya gipszkómentes, stabilizált sa-
játságú, cementklinker-alapú kötőanyagkészítmény,
amely a klinker tömegére vonatkoztatva 99,5–88 tö-
meg%, 225–800 m²/kg fajlagos felületű őrlt klinkert,
0,001–2 tömeg% őrlési adalékot – például trietanol-
-amint vagy etilén-glikolt –, 0,2–4 tömeg% alkálifém-
sót vagy alkálifém-hidroxidot – például nátrium-kar-
bonátot, nátrium-hidrogén-karbonátot, kálium-karbo-
nátot, kálium-hidrogén-karbonátot vagy nátrium-szi-
likátot (Na₂SiO₃) –, 0,2–3 tömeg% szulfonált poli-
elektrolitot – például ligninszulfonát, kémiaiilag ke-
zelt ligninszulfonát, szulfonált lignint, szulfonált po-
lifenolátot –, és 0,1–3 tömeg% gipszkómentes ce-
mentek kötés idejét szabályzó anyagot – például
szerves hidroxisavak vagy a bórsav sóit, szilíciumor-
ganikus észtereket, vagy foszfátokat tartalmaz.

A találmány lényege abban áll, hogy a cementpép
elkészítéséhez a fenti komponensekhez a klinker tö-
megére vonatkoztatva 0,05–20 tömeg% előnyösen
amorf, 5000–200000 m²/kg fajlagos felületű szilíci-
um-dioxidot adnak, amely utóbbinak több, mint 50
%-a 5 mikrométernél kisebb részecskékből áll.

Szilícium-dioxidként előnyösen alkalmazható fém-
kohászati eljárások során képződő szállóhamu.

A leírás terjedelme: 8 oldal, ábra nélkül

HU 200511 B

A találmány tárgya szilikátalapú, különösen cementklinker-alapú, hatóanyagként szilícium-dioxid (SiO_2 -t) tartalmazó, gipszkömentes kötőanyagkészítmény.

A gipszkömentes cementek új típusú szervetlen kötőanyagok, amelyek egy szervetlen elektrolit (különösen alkáli-karbonát, alkáli-hidrogén-karbonát vagy alkáli-hidroxid) és egy anionaktív lágyítószer (például lignoszulfonát, szulfonált lignin vagy szulfonált polifenolát) keverékének színergetikus hatásán alapulnak. Ezeknek a cementeknek a sajátosságait ismertetik például P. Skvára és M. Rybinová: *The Gypsum-free Portland Cement*; *Cement and Concrete Research* 1985, 6. szám; lásd továbbá a 198 053, 203 212 és 225 066 számú CS szerzői tanúsítványokat.

Ezeknek a cementeknek egyik jellemző sajátossága, hogy alacsony víz-cement-tényező esetében is kedvező reológiai sajátosságaik megtartásával megmunkálhatók. A szilárd cement csekély porúságossága következtében a gipszkömentes cementek nem csupán a rövid és hosszú időtartamú szilárdságukkal, hanem nagy korrózió-állóképességükkel, keményedési képességükkel (alacsony és negatív hőmérsékleten is), valamint magasabb hőmérsékleten mutatott nagy hóálló képességükkel tűnnek ki (lásd: F. Skvára és munkatársai: *The Gypsum-free Portland Cement Hydration and its Thermal Properties*; *Proceedings of the 8. Intern. Conf. Thermal Analysis* 1985, 566–570. oldal, Bratislava).

Gipszkömentes cementek esetében rövid időn belüli nagyfokú szilárdulást (1–24 órán belül) csak olyan cementekkel tudtak elérni, amelyek fajlagos felülete $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ -nál nagyobb. Gipszkömentes, ennél kisebb fajlagos felületű cementekkel a jelenlegi portlandcementnél nagyobb szilárdulást csak 3–7 napos hidratációval értek el. A gipszkömentes, $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ fajlagos felületűnél finomabbra őrlött cementek egyik hátránya, hogy technológiailag viszonylag nagyon nehezen valósíthatók meg: előállításuk céljából különleges, meglehetősen nagy energiaigényű, osztályozó berendezéssel ellátott őrlőberendezéseket kell létesíteni (lásd a 194 892 számú CS szerzői tanúsítványt).

A $450\text{--}500 \text{ m}^2/\text{kg}$ -nál kisebb fajlagos felületű, gipszkömentes cementek vizsgálata során megállapították, hogy minőségük gyakorlatilag ugyanúgy függ a fajlagos felülettől, mint nagyobb fajlagos felületű, gipszkömentes cementek esetében. A $450\text{--}500 \text{ m}^2/\text{kg}$ -nál kisebb fajlagos felületű gipszkömentes cementek esetében azonban a cementek reaktivitásának periódikus ingadozását figyelték meg. Ezek a periódikus változások mindenekelőtt abban mutatkoztak meg, hogy a kötési idő a tárolás idejétől függően periódikusan (az időtől függően) jelentősen ingadozott; és ennek során az ingadozást nem a tárolási körülmények (például a cement nedvesedése) idézték elő. Ez a jelenség az ilyen típusú, gipszkömentes cementek vizsgálata során nehézségeket okozott, mivel ezeknek a gipszkömentes cementeknek a keverékei a tárolás idejétől függően változtatták a megmunkálási időt.

Ennek következtében beható kutatásokat végeztek a gipszkömentes cementek területén a fenti, nemkívánt jelenség kiküszöbölésére.

A találmány alapja az a felismerés, hogy ha $0,05\text{--}20$ tömeg % igen finom, amorf, $5000\text{--}200000 \text{ m}^2/\text{kg}$ fajlagos felületű szilícium-dioxidot adunk gipszkömentes cementekhez, akkor azok hasznos sa-

játságai javulnak, és e sajátosságaik – különösen a kötési idő kezdetén – stabilizálódnak. Az igen finom, amorf szilícium-dioxid hozzáadása következtében továbbá nagymértékben javul a keveréssel végzett megmunkálhatóság (például csökken a pép viszkozitása), a gép szilárdsága, különösen a rövid időtartamon belül bekövetkező szilárdulása növekszik.

Igen finom, amorf szilícium-dioxidot portlandcementekben vagy betonban történő alkalmazását számos szabadalmi leírásban és közleményben ismertették. Ennek az igen finom, amorf szilícium-dioxidnak forrásaként szolgál a fémkohászati eljárások – például az Si, FeSi, FeCrSi vagy SiMn ötvözetek előállítására – során keletkező szállóhamu (pernye), amidőn a magas hőmérsékleten végbemenő folyamatokban SiO képződik, amely SiO_2 -vé oxidálódik. Az ilyen nagyon finom, és túlnyomórészt amorf szilícium-dioxid fajlagos felülete $5000\text{--}30000 \text{ m}^2/\text{kg}$, vagy ennél is több (lásd P. Aitcin és munkatársai: *Physical and Chemical Characterization of Condensed Silica Fumes*; *Am. Ceram. Bull.* 63, 1487–1491 (1985)). A szilícium-dioxidot ezeknek az eljárásoknak a során mint a szállóhamut – amely régebben a kohászati művek környezetét igen erősen szennyezte – kötik meg. A szilícium-dioxid szállóhamu az amorf szilícium-dioxid megfelelő forrása; hasonlóképpen az úgynevezett pirogén szilícium-dioxid is, amely például szilícium-tetraklorid oxidációja során képződik. A pirogén szilícium-dioxid fajlagos felülete csaknem $200000 \text{ m}^2/\text{kg}$, tehát még a szállóhamuban lévő szilícium-dioxid fajlagos felületénél is nagyobb.

A szállóhamuban lévő szilícium-dioxid részecskék mérete mintegy százszor kisebb a szokásos cement részecskeméreténél. Tekintettel a részecskeméretre és a fizikai állapotra (amorf alak), a szállóhamu szilícium-dioxid igen reakcióképes, és a cementben vagy betonban nagy hatású adalékként szolgál. A képzőanyaggal kalcium-hidroxid jelenlétében vagy a kalcium-hidroxiddal hidroszilikátok képződése közben reagál, és aktívan részt vesz a hidratációs folyamatban. Reakcióképessége következtében a szilícium-dioxidos szállóhamut gyakran tekintik a legreakcióképesebb „Puzzolan”-adaléknak. J. Jahren szerint [Use of Silica Fume in Concrete; *Am. Concr. Inst. Spec. Public.* 79–32, 627–642 (1982)] a szilícium-dioxid adalék a betonban javítja annak megmunkálhatóságát, növeli szilárdságát, és lehetővé teszi a cementmennyiség csökkentését a betonban.

A szilícium-dioxidos szállóhamu alkalmazását szabadalmi leírások ismertetik (lásd például az 574 880 számú CH és 312 490 AT szabadalmi leírást), ahol portlandcementből, homokból és keverékből álló betonkeveréket írnak le, amelyek ezenkívül 20 tömeg % szilícium-dioxid szállóhamut és lágyítószer-adalékot tartalmaznak. A 79 104321.9, 81 103363.8 és 81 105310.7 alapszámú EP szabadalmi bejelentésekben közlik fehér vagy portlandcement alkalmazását, amelynek részecskeméret-eloszlása állandó, részecskéinek mérete $0,5$ mikrométerig terjed, és 5 nm -tól $0,5$ mikrométerig terjedő részecskéit szilícium-dioxid szállóhamu alkotja. Ezt a cementet betonban lágyítószerrel kombinálva alkalmazzák. Lágyítószerként például szulfonált melamin-formaldehid-gyántákat, kombinált ligninszármazékokat és szulfonált naftalinnokat ismertetnek.

Szállóhamu alkalmazását írják le továbbá a 214 137 számú CS szerzői tanúsítványban, amelyben olyan portland- vagy salak-portlandcementet közölnek, amely 3–20 tömeg% amorf szilícium-dioxidot tartalmaz, s amely utóbbi legalább 30 % 3 mikrométernél kisebb méretű részecskékből, és legalább 50 % 20 mikrométernél kisebb méretű részecskékből áll; továbbá 0,5–1 tömeg% diszpergálószer, előnyösen vízzoldható melamin-formaldehid-bitument, ligninszulfonát vagy naftalinszulfonsav kondenzációs terméket, előnyösen lauril-szulfátot vagy nátrium-abiétátot tartalmaz.

Az eddig ismert megoldások szerint, ha cementet vagy a betont igen finom amorf szilícium-dioxid hozzáadásával készítik, akkor portland- vagy salak-portlandcementből indulnak ki, amely kötési-dő-szá-
bályzó szerként gipszkövet tartalmaz. Az igen finom, amorf szilícium-dioxid alkalmazása során a beton keverési megmunkálhatóságának javulását érték el annak következtében, hogy az üregeket a sokkal finomabb eloszlású szilícium-dioxidot tartalmazó cementrészecskék töltötték ki; mindazáltal alacsony vízcement-tényező mellett jó megmunkálhatóság céljából (azaz olyan esetekben, amikor $W = 0,35$ (a vízcement-tényező a víz és cement viszonyát jelenti) meglehetősen nagymennyiségű lágyítószert kellett alkalmazni adalékként (lásd az 574 880 számú CH szabadalmi leírást és a 81 105 310.7 számú EP szabadalmi bejelentést, ahol a cementre vonatkoztatva 3–7,2 % mennyiségben alkalmazzák a lágyítószert). Ez a mennyiség lényegesen magasabb, mint a betonban általában alkalmazott lágyítószerek mennyisége. E magas lágyítószermennyiség csökkentése csak a vízcement-tényező növelésével lehetséges, amint ez a 214 137 számú CS szerzői tanúsítványból következik, amely szerint 0,3–0,5 tömeg % lágyítószere-
adalékokat alkalmaztak (a cement tömegére vonatkoztatva), de természetesen a betonkeverék vízcement-tényezőjét $W = 0,78$ -ra növelték.

A 200 215 számú CS szerzői tanúsítványban közölnek továbbá egy cementklinker-alapú kötőanyagot, amelynek fajlagos felülete 150–3000 m^2/kg , a részecskék 2–95 tömeg%-ának a mérete 5 mikrométernél nagyobb, s amely 0,01–8 tömeg % ligninszulfonát-alapú anyagot, készítmény vizet, 0,01–8 tömeg % alkálifém-karbonátot vagy -hidrogén-karbonátot vagy alkáliföldfém-karbonátot vagy -hidrogén-karbonátot és/vagy 0,1–8 tömeg % további ismert kötőanyag-adalékokat tartalmaz a klinker összes mennyiségére vonatkoztatva, valamint 5–90 tömeg% olyan anyagot tartalmaz (a klinker összes mennyiségére vonatkoztatva), amelyben oxigéntartalmú szilícium-vegyület, például bentonit, szilikátliszt, szállóhamu, salak vagy ezek keveréke van jelen.

A fenti hátrányokat a jelen találmány kiküszöböli. A találmány lényege cementklinker-alapú, gipszkötő-mentes-kötőanyag, amely 99,5–88 tömeg%, 225–800 m^2/kg fajlagos felületű őrölt klinkert, 0,001–2 tömeg % őrlési adalékokat, például trietanol-amint vagy etilén-glikolt, 0,2–4 tömeg% alkálifém-sót vagy alkálifém-hidroxidot, például nátrium-karbonátot, nátrium-hidrogén-karbonátot, kálium-karbonátot, kálium-hidrogén-karbonátot vagy nátrium-szilikátot (Na_2SiO_3), 0,2–3 tömeg % szulfonált polielektrolitot, például ligninszulfonát, kémiaiilag kezelt ligninszulfonát, szulfonált lignint, szulfonált polifenolátot és 0,1–3

tömeg% gipszkötőmentes cementek kötési idejét szabályozó anyagot, például szerves hidroxisavak vagy a bórsav sóit, szilíciumorganikus észtereket, foszfátokat tartalmaz, amelyhez további adalékként 0,05–20 tömeg% szilícium-dioxidot, előnyösen a szilícium vagy vas-szilícium-ötvezet előállításánál során kapott amorf, 5000–200000 m^2/kg fajlagos felületű szilícium-dioxidot adunk, amely több mint 50 % 5 mikrométernél kisebb méretű részecskét tartalmaz. A fentiekben megadott tömegszázalékos adatokat a klinker tömegére vonatkoznak.

A találmány értelmében azt találtuk, hogy szinergetikusan ható szulfonált polielektrolit (például ligninszulfonát, szulfonált polifenolátok) és szerves elektrolit (például karbonát) keverékének az alkalmazásával gipszkötőmentes cement és szilícium-dioxid szállóhamu keveréke $W = 0,30$ vízcement-tényező esetében is a kedvező reológiai sajátságok megtartásával, lényegesen kisebb mennyiségű lágyítószert alkalmazásával, mint a portlandcement esetében, megmunkálható.

Oxigéntartalmú szilíciumvegyületek cementklinker-alapú kötőanyagok sajátságaira kifejtett hatásának vizsgálata során megállapítottuk, hogy a vegyületek – mindenekelőtt a szilícium-dioxid – részecskemérete és fizikai állapota erős befolyást gyakorol az elért sajátságokra (például a szilárdúságra). A kötőanyag reológiai sajátságainak javítása céljából igen lényeges, hogy a cementrészecskék közötti üregeket részecskékkel – például nagyon finom szilícium-dioxiddal – töltjük ki.

Ez annyit jelent, hogy egy ilyen kötőanyag részecskéi átlagos átmérőjének kisebbnek kell lennie, mint a legkisebb cementrészecske méretének. Ha a cement és a hatóanyag (például szilícium-dioxid kvarcliszt alakjában, szilícium-dioxid kivonatok formájában, vagy az úgynevezett kaolinit-feldolgozási iszap) granulometriás görbéje átfedi egymást, akkor a reológiai sajátságok eléggé erősen romlanak, és alacsony vízcement-tényező esetében a jó megmunkálhatóság nem érhető el. Másrészt az igen finom eloszlású szilícium-dioxid találmány szerinti alkalmazása megváltoztatja a granulometriás görbét – például ha az egyes részecskék elektromikroszkóppal megállapított átlagos nagysága körülbelül 0,1 mikron vagy kisebb (például szilícium-dioxid szállóhamu vagy pirogén szilícium-dioxid esetében) – és lehetővé teszi igen kompakt por megmunkálását (feldolgozását). Ez a por a megmunkáláshoz csupán minimális mennyiségű vizet igényel azon előfeltétellel, hogy ez a cementpor gipszkövet nem tartalmaz.

Hasonlóképpen a szilícium-dioxid fizikai állapota is nagyon lényeges. A szilícium-dioxidnak kalcium-hidroxiddal végbemenő reakciójához – amely a cement hidratációja során játszódik le – a szilícium-dioxid amorf állapota optimális. Ha a finomra őrölt szilícium-dioxidban a kristályos részecskék aránya növekszik, akkor reakcióképessége csökken. A találmány értelmében optimálisan olyan szilícium-dioxidot alkalmazunk, amelynek fajlagos felülete nagy, átlagos részecskemérete igen kicsi, és előnyösen amorf.

Ha igen finom eloszlású, amorf szilícium-dioxidot adalékként optimális koncentrációban gipszkötőmentes cementekben alkalmazunk, akkor nemcsak annak reológiai sajátságai javulnak, hanem ez egyszersmind lehetővé teszi a fentiekben említett stabilitás kiküszö-

bőlését (azaz a 450–500 m²/kg-nál kisebb fajlagos felületű, gipszkömentes cementek kötési kezdetének az ingadozását). Az igen finom, amorf szilícium-dioxidnak gipszkömentes cementben adalékként való alkalmazása lehetővé teszi a gyors szilárdulást, amelyet a C-S-H fázis magvainak gyors kialakulása határoz meg. A gipszkömentes cementek szilárdságának növekvése a szilícium-dioxid szállóhamu csekélyebb koncentrációjánál is megfigyelhető, mint az a technika jelenlegi állásából ismert. A szilárdságnak ez a növekvése – különösen a rövid időn belül fellépő szilárdulás növekvése – már (a cement tömegére vonatkoztatva) körülbelül 0,1 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamu adalékolása során, egyes esetekben még ennél alacsonyabb koncentrációban is megfigyelhető.

A találmányt az alábbi – nem korlátozó jellegű – kiviteli példákban részletesen ismertetjük.

A pép reológiai sajátosságainak megítélésére az alábbi, vizuális értékelése alapján készült, empirikus skálát alkalmaztuk:

- 0: megmunkálhatatlan, száraz pép;
 1: a pép csak 50 Hz rezgésszám esetében cseppfolyós;
 2: a pép csak a keverődob ütügetésekor lesz cseppfolyós;
 3: a pép a keverődobból a gravitáció hatására kifolyik;
 4: a pép híganfolyós;
 5: a pép viszkozitása csekély, híganfolyós.

A próbatest előkészítése során az előkészített testeket az előkészítés után minden esetben telített vízgőzt tartalmazó térségbe helyeztük 24 órán át, majd a 28. napig 20 °C hőmérsékletű vízben helyeztük.

A százalékos adatok a példákban minden esetben az őrlt cementklinker tömegére vonatkoznak (ha erre vonatkozóan külön megjegyzést nem teszünk).

1. példa

Az előzőleg aprított klinkert (származási helye: Hranice-i Cementmű) 0,05 tömeg% trietanol-amin hozzáadása után 300 m²/kg fajlagos felület eléréséig őrltük. A cement megőrlése után közvetlenül körülbelül 200 g cementet üveg dugós lombikba mértünk. A lombikot továbbá úgy töltöttük fel paraffinnal, hogy a cementnek a levegő nedvességtartalma által történő előhidratációját kizárjuk. Az egyes lombikokból meghatározott intervallumokban pépet dolgoztunk fel 0,4 tömeg% szulfonált polifenolát és 1 tömeg% nátrium-karbonát hozzáadásával.

Megfigyeltük a pép kötésének kezdő időpontját. Minden egyes kísérletre csak egyetlen lombik tartalmát alkalmaztuk, a többiben az anyagot tovább tároltuk.

Azonos intervallumokban ugyanabból a cementből, azonos tárolási feltételek mellett pépet dolgoztunk fel úgy, hogy a cementhez 1–10 tömeg % mennyiségben szilícium-dioxid szállóhamut adtunk, és megfigyeltük a pépek kötésének kezdetét. A kötési idő kezdetét az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A kísérleteinkben alkalmazott, és a továbbiakban szilícium-dioxid szállóhamunak nevezett szilícium-dioxid kristályos szilícium előállításának hulladékterméke, amelynek összetétele: legalább 95 % szilícium-dioxid, legfeljebb 0,5 % vas(III)-oxid (Fe₂O₃), legfeljebb 0,4 % alumínium-oxid, legfeljebb 0,4 % kalcium-oxid, legfeljebb 0,4 % magnézium-oxid, legfeljebb 0,6 % szén, és legfeljebb 0,5 % víz (a szilícium-dioxid tömegére vonatkoztatva).

Ez a „KOMSL” kereskedelmi néven szállított szilícium-dioxid a röntgendiffrakcióval végzett vizsgálat szerint gyakorlatilag amorf. Raszter-elektron-mikroszkóp segítségével megállapítottuk, hogy ez a szállóhamu 2–6 mikrométer méretű részecske-halmazokat tartalmaz, és egyes részeinek átlagos mérete 0,2 mikrométer.

1. táblázat:
A pép kötésének kezdeti időpontja 0,22 víz/cement arány mellett

A tárolás napjainak száma	Szilícium-dioxid-szállóhamutartalom					
	0 %	1 %	2 %	4 %	6 %	10 %
1	5 óra 30'	2 óra 30'	1 óra 40'	1 óra 25'	1 óra	52 perc
2	5 óra 20'					
7	1 óra 20'	A kötés kezdeti időpontja az egész periódus alatt állandó.				
10	3 óra 15'	Tárolás: az eredmények ± 5 %-on belül szólnak.				
15	3 óra					
20	több, mint 7 óra					
25	3 óra 30'					
30	6 óra 30'					
31–180 napig	7–18 óra között ingadozik					

2. példa

Az 1. példa szerint előkészített cementből 14 napig üveg dugós lombikban történt tárolása után pépet készítettünk 2 x 2 x 2 cm méretű próbatestek előállításához. Az 1. példához hasonlóan adalékként 0,4

tömeg% szulfonált nátrium-vas-polifenolát és 1 tömeg% nátrium-karbonátot alkalmaztunk, és szilícium-dioxid szállóhamut is hozzáadtunk.

Eredményeinket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

5

2. táblázat:

Víz/cement arány	Víz/cement + SiO ₂	SiO ₂ -szállóhamu tartalom	Mégmunkálhatóság	Húzószilárdság (MPa)			
				2 óra	24 óra	7 nap múlva	28 nap
0,22	0,219	1 %	3	10,8	62,5	71,3	79,8
0,22	0,217	2 %	3-4	8,8	65,8	95,3	105,8
0,22	0,211	4 %	3-4	12,8	65,5	90,5	97,0
0,22	0,207	6 %	4-5	10,5	58,3	87,8	107,0
0,22	0,205	8 %	4	13,4*	60,0	89,0	102,0
0,22	0,200	10 %	3-4	13,0	64,8	88,0	102,3
0,22	0,192	15 %	3	12,4	60,2	-	-
0,22	-	0 %	2-3	4,0	60,5	90,1	100,7

*: A szilárdságot 3 óra elmúltával határoztuk meg.

3. példa

Gipszkömentes klinkerből (származási helye: Lochkov-i Cementmű) 0,05 tömeg% trietanol-amin hozzáadása után őrléssel 470 m²/kg fajlagos felületű cementet készítettünk. Ezt a cementet az 1. példához hasonlóan adalékként 0,4

25

tömeg% szulfonált nátrium-vas-polifenolát és 1 tömeg% nátrium-karbonát hozzáadása után 0,22 víz/cement arány megtartásával pépet készítettünk; az 1. példához hasonlóan 2-10 tömeg% mennyiségben szilícium-dioxid-szállóhamut is adtunk hozzá.

30

A kötési idők kezdetét a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat:

A pép kötésének kezdeti időpontja 0,22 víz/cement arány mellett

A tárolás napjainak száma	Szilícium-dioxid-szállóhamutartalom					
	0 %	2 %	4 %	6 %	8 %	10 %
1	1 óra 50'	1 óra 50'	1 óra 23'	1 óra	55 perc	45 perc
2	1 óra 40'					
3	2 óra 30'	A kötés kezdeti időpontja az egész periódus alatt állandó. Tárolás ± 5 % szórással.				
4	2 óra					
6	35 perc					
10	1 óra 20'					
15	90 perc					
20	3 óra 50'					
25	2 óra 15'					
30	2 óra					
35	2 óra 10'					
60	3 óra 30'					
80	4 óra 30'					
100	3 óra 50'					

4. példa

A 3. példa szerint, azonos körülmények között a Lochkov-i Cementműből származó cementpépet dolgoztunk fel. A 3. példától e kísérletünk az adalékokban különbözött: 1,2 tömeg% nátrium-karbonátot és 0,85 tömeg% oxidált nátrium-ligninszulfonát alkalmaztunk.

60

2 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamu adalékként való alkalmazásakor a kötés kezdeti időpontja 55 perc, 6 tömeg% adalékolásával 45 perc, 8 tömeg% adalékolásával 45 perc, 10 tömeg% adalékolásával 40 perc.

65

A kötés kezdeti időpontja állandó maradt a megfigyelt tárolási idő során – a légnedvesség kizárása esetén – 3 hónapon át.

5. példa

A 3. példa szerint előkészített cementből 14 napi tárolás után a 3. példában leírt körülmények megtartásával pépet készítettünk.

5 Eredményeinket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat:

Víz/cement arány	Víz/cement + SiO ₂	SiO ₂ - szállóhamu tartalom	Megmun- kálhatóság	Nyomószilárdság			
				2 óra	24 óra	7 nap múlva	28 nap
0,22	0,217	2 %	3	10,0	59,8	72,8	101,5
0,22	0,211	4 %	4	21,8	55,8	61,0	105,9
0,22	0,205	8 %	4-5	16,0	68,7	60,8	106,7
0,22	0,200	10 %	4-5	18,7	51,2	76,4	93,7
0,22	–	0 %	3	5,0	52,0	75,6	100,2

Összehasonlító kísérlet

A Lochkov-i „PC 400” jelű portlandcementből (fajlagos felülete 380 m²/kg) 6 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamu hozzáadásával pépet készítettünk.

A pép vízcement-tényezőjét úgy választottuk meg, hogy a pép megmunkálhatósága a fenti empirikus skála szerint a 3-4 értéket elérje. A vízcement-tényező értéke $W = 0,40$ volt. A 6 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut adalékként tartalmazó „PC 400” pép a keményedés után 2 órával gyakorlatilag mérhetetlen szilárdulást ért el; 24 óra elmúltával a nyomószilárdság értéke 34,8 MPa-nak, 7 nap elmúltával 10,3 MPa-nak adódott.

Az 1-5. példákkal összehasonlítva látható, hogy a gipszkötőből való mentesítés útján, és annak a cementben lágyítószer és szervesetlen só kombinációjával történő helyettesítésével, szilícium-dioxid-szállóhamu hozzáadásával lényegesen kedvezőbb eredmények érhetők el.

6. példa

A cementpép előkészítéséhez a Malomerice-i Cementműből származó őrlött klinkert alkalmaztunk, amelyet 0,1 tömeg% etilén-glikol hozzáadása után 720 m²/kg fajlagos felület eléréséig őrltünk. A cementpépben adalékként 1,1 tömeg% oxidált nátrium-ligninszulfonát és 1 tömeg% nátrium-hidrogén-karbonátot alkalmaztunk. Az őrlött klinkert a pép készítése során első esetben a kaolinfeldolgozás iszapjából származó, igen finom szilícium-dioxiddal, második esetben szilícium-dioxid szállóhamuval kevertük össze. Az iszapformában lévő szilícium-dioxid – a röntgenvizsgálat adatai szerint – túlnyomórészt kristályos volt, míg a szilícium-dioxid szállóhamu gyakorlatilag amorfnek bizonyult.

A szilícium-dioxid szállóhamu tulajdonságait az 1. példában adtuk meg. Az iszapból származó szilícium-dioxid részecskeméret-eloszlása a következő értékeket mutatta: ülepítési elemzés alapján.

2 mikrométernél kisebb	25 %
5 és 2 mikrométer közötti méretű	17,3 %
10 és 5 mikrométer közötti méretű	22,5 %
15 és 10 mikrométer közötti méretű	15,5 %
20 és 15 mikrométer közötti méretű	8,29 %
63 és 20 mikrométer közötti méretű	11 %

A pépek reológiai sajátosságainak meghatározásával kapott eredményeket az 5. táblázatban foglaltuk össze.

5. táblázat:

ÖSSZETÉTEL	Megmunkálhatóság az empirikus skála szerint	Víz/ cement
80 % cement + 20 % SiO ₂ -iszap	0-1	0,30
90 % cement + 10 % SiO ₂ -iszap	1-2	0,30
95 % cement + 5 % SiO ₂ -iszap	2	0,30
100 % cement	5	0,30
85 % cement + 15 % SiO ₂ -szállóhamu	3	0,22
90 % cement + 10 % SiO ₂ -szállóhamu	3-4	0,22
94 % cement + 6 % SiO ₂ -szállóhamu	4	0,22
96 % cement + 4 % SiO ₂ -szállóhamu	4-5	0,22
98 % cement + 2 % SiO ₂ -szállóhamu	3-4	0,22
100 % cement	2	0,22

7. példa

Hranice-i klinkerből félüzemi méretben, cirkulációs malomban gipszkömentes cementet állítottunk elő,

gipszkömentesen 710 m²/kg fajlagos felület eléréséig. Az őrlést 1 tömeg% nátrium-ligninszulfonán por és 0,8 tömeg% nátrium-karbonát hozzáadásával végeztük.

Nátrium-ligninszulfonánként részben feldolgozott szulfidulót használtunk, amely a kísérő monoszacharidokat és azok oxidációs termékeit is tartalmazta. A ligninszulfonánban jelenlévő szerves kísérőanyagokat a redukáló anyagok elemzésével jellemeztük, ezek koncentrációja 6,7 %-ot tett ki (a ligninszulfonán szárazanyagtömegére vonatkoztatva).

Ebből a gipszkömentes cementből $W = 0,25$ víz/cement aránnyal pépet készítettünk, amelynek feldolgozhatósága a fenti empirikus skála szerint 2–3-nak adódott. E pép kötésének kezdeti időpontja 4,5–6 óra volt.

A továbbiakban olyan pépet készítettünk ugyanabból a cementből, amelyhez 6 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut adtunk. E pép víz/cement aránya $W = 0,25$ volt, a víznek az összes szilárd alkatrészhez való viszonya (cement + SiO₂-szállóhamu) 0,238-at tett ki. E pép kötésének kezdeti időpontja 1 óra 10 percre adódott, amely a kötési idővel gyakorlatilag összemosisodott.

Pépet készítettünk továbbá 0,238 víz/cement aránnyal, amelynek megmunkálhatósága fenti skála szerinti 1–2-nek adódott.

Ha gipszkömentes cementhez azonos víztartalom mellett (és az összes szilárdanyagtartalom növelésével) szilícium-dioxidot szállóhamut adtunk, akkor a megmunkálhatóság foka javult. A szilícium-dioxid szállóhamu hozzáadása lehetővé tette továbbá a szerves kísérőanyagokat nagy mennyiségben tartalmazó ligninszulfonán negatív hatásának kiküszöbölését, és ezáltal a cement sajátságainak stabilizálását.

8. példa

A Lochkov-i Cementműből származó, 550 m²/kg fajlagos felületű őrlt cementklinkerből (az őrlés során 0,2 tömeg% nátrium-ligninszulfonánt adtunk hozzá) $W = 0,25$ víz/cement aránnyal pépet készítettünk.

Adalékként 0,5 tömeg % nátrium-kálium-tartarátot és 1,5 tömeg% kálium-karbonátot alkalmaztunk. 4 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut adtunk hozzá. Az így kapott pép kötésének kezdeti időpontja 45 perc volt.

9. példa

A 0,1 tömeg% etilénlikolt mint adalékot tartalmazó, 590 m²/kg fajlagos felület eléréséig őrlt cementklinkerhez száraz állapotban 4 tömeg% szilícium-dioxidot adtunk (a Bayer cég (Német Szövetségi Köztársaság) terméke, fajlagos felülete 152000 m²/kg).

Pépet készítettünk $W = 24$ víz/cement aránnyal. A megmunkálhatóság a fenti empirikus skála szerint 3–4-nek adódott.

10. példa

A Lochkov-i Cementműből származó, 450 m²/kg fajlagos felület eléréséig őrlt cementklinkerből 1/3 homok/cement aránnyal habarcsot készítettünk.

Adalékként 5 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut, 0,4 tömeg% szulfonált nátrium-vas-polifenolátot és 1 tömeg% nátrium-karbonátot alkalmaztunk. Az alaposan megmunkált habarcs cement/víz aránya $W = 0,30$, a víz és az összes szilárd anyag (cement + SiO₂-szállóhamu) aránya 0,283 volt. A habarcs nyomószilárdsága 6 óra után 6 MPa értéket, 24 óra után 40 MPa értéket ért el. A habarcs kötésének kezdeti időpontja 1 órának adódott.

11. példa

A Lochkov-i Cementműből származó, 0,1 % etilénlikolt hozzáadásával 590 m²/kg fajlagos felület eléréséig őrlt klinkerből 0,22 víz/cement aránnyal pépet készítettünk. A pép feldolgozása előtt a cementhez 0,2 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut adtunk (a cement tömegére vonatkoztatva). További adalékként 0,4 tömeg% szulfonált nátrium-vas-polifenolátot és 1 tömeg% nátrium-karbonátot oldottunk a keverési vízben. A pép kötési ideje 25 perc volt, és keményedés után 3 órával 14,8 MPa nyomószilárdságot ért el.

Az azonos víz/cement aránnyal és azonos adalékokkal, de szállóhamu nélkül készített pép nyomószilárdsága a keményedés után 2 órával 7,2 MPa-nak adódott.

SZABADALMI IGÉNYPONT

1. Cementklinker-alapú, gipszkömentes, stabilizált sajátságú, kötőanyagkészítmény, amely a klinker tömegére vonatkoztatva 99,5–88 tömeg%, 225–800 m²/kg fajlagos felületű őrlt klinkert, 0,001–2 tömeg% őrlési adalékot – például trietanol-amint vagy etilénlikolt –, 0,2–4 tömeg% alkálifémsót vagy alkálifém-hidroxidot – például nátrium-karbonátot, nátrium-hidrogén-karbonátot, kálium-karbonátot, kálium-hidrogén-karbonátot vagy nátrium-szilikátot (Na₂SiO₃) –, 0,2–3 tömeg% szulfonált polielektrolitot – például ligninszulfonánt, kémiaiilag kezelt ligninszulfonánt, szulfonált lignint, szulfonált polifenolátot –, és 0,1–3 tömeg% gipszkömentes cementek kötési idejét szabályzó anyagot – például szerves hidroxisavak vagy a bórsav sóit, szilíciumorganikus észtereket, vagy foszfátokat tartalmaz –, *azzal jellemezve*, hogy a klinker tömegére vonatkoztatva 0,05–20 tömeg% előnyösen amorf, 5000–200000 m²/kg fajlagos felületű szilícium-dioxidot (SiO₂) tartalmaz, amely utóbbinak több, mint 50 %-a 5 mikrométernél kisebb méretű részecskékből áll.